

# Kohlenstoffkettenlänge als Kontrolle bei der Stabilisierung von Propargylradikalen in Mangan(III)-initiierten Reaktionen von 1-Alken-3-inen. Ein einfacher Zugang zu langkettigen 4-Acetoxy-5-alkinsäuren

Gagik G. Melikyan<sup>\*)a</sup>, Varsik M. Mkrtchyan<sup>a</sup>, Shaliko O. Badanyan<sup>a</sup>, Otto Vostrowsky<sup>b</sup> und Hans Jürgen Bestmann<sup>\*)b</sup>

Institut für Organische Chemie der Armenischen Akademie der Wissenschaften<sup>a</sup>,  
Kamostraße 167-a, 375094 Eriwan, Armenien, USSR

Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg<sup>b</sup>,  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen, F.R.G.

Eingegangen am 14. Februar 1991

**Key Words:** 1-Alken-3-yne / Manganese(III) acetate / Propargyl radical / Ligand-transfer reaction / Electron-transfer reaction

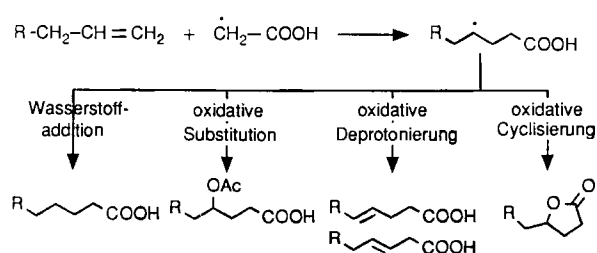
## Control of the Propargylic Radical Stabilization by Carbon-Chain Length in Manganese(III)-Mediated Reactions of 1-Alken-3-yne. — A Facile Synthetic Way to Long-Chain 4-Acetoxy-5-alkynoic Acids

By investigation of reactions of 1-alken-3-yne  $RC\equiv C-CH=CH_2$  **4** with acetic acid/acetic anhydride, mediated by manganese(III) acetate, it has been found that the stabilization of propargylic radical adducts depends on the carbon-chain length of R in **4**. R =  $C_6H_{17}$  is shown to be the "critical" chain

length when ligand transfer reaction appears to be the only way of stabilization of intermediates, thus providing a facile one-step access to long-chain 4-acetoxy-5-alkynoic acids. The dependence of the product ratios on the AcOH/Ac<sub>2</sub>O ratio has also been demonstrated.

1-Alkene addieren Carboxymethylradikale unter Bildung nucleophiler Adduktradikale, die durch verschiedene Folgereaktionen stabilisiert werden können. Bei der Reaktion von 1-Alkenen mit Essigsäure/Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Mn(III)-Acetat können durch Wasserstoffaddition oder Addition der Acetoxygruppe, oxidative Deprotonierung oder intramolekulare Cyclisierung die angegebenen Folgeprodukte aus den Adduktradikalen entstehen<sup>1,2)</sup> (Schema 1).

Schema 1



Die von verschiedenen Autoren<sup>3-14)</sup> berichteten Ergebnisse beinhalten die Bildung gesättigter Carbonsäuren<sup>4,5)</sup> oder Alkan-4-olide<sup>8,10-13)</sup> als alleinige Reaktionsprodukte und die gleichzeitige Entstehung von 4-Acetoxy-carbonsäuren, Alkan-4-oliden, 3- und 4-Alkensäuren<sup>6,7,14)</sup> sowie die Bildung von Alkan-4-oliden zusammen mit gesättigten Carbonsäuren<sup>4)</sup> oder Allylacetaten<sup>3,9)</sup>. Die unterschiedliche Zu-

sammensetzung der Reaktionsprodukte, über die in den verschiedenen Publikationen berichtet wird, muß auf die verschiedenen experimentellen Bedingungen zurückgeführt werden: Sowohl das Verhältnis Essigsäure/Essigsäureanhydrid (z.B. 1:1<sup>7)</sup>, 2:1<sup>3,8)</sup>, 3:1<sup>13,14)</sup>, 4:1<sup>3)</sup>, 6:1<sup>4)</sup> und 1:4<sup>5)</sup>) als auch die Mn(III)-Acetat-Konzentration (0.067<sup>14)</sup>, 0.14<sup>4)</sup>, 0.50<sup>5,7)</sup>, 0.56<sup>3)</sup>, 0.69<sup>8)</sup> und 0.81<sup>3)</sup> mol/l) unterschieden sich deutlich in den einzelnen Arbeiten. Zusätzlich waren sowohl Reaktionsdauer als auch Produktisolierung nicht in allen Fällen gleich, so daß auch Folgereaktionen aus den Primärprodukten möglich sind. Aus diesem Grund erfordert die Reaktion weiterhin eine intensive Untersuchung, speziell im Hinblick auf die Standardisierung der Bedingungen.

1-Alken-3-ine, die man leicht aus (2E)-1,4-Dichlor-2-buten (**1**) erhält, wurden bisher noch nicht als ungesättigte Substrate eingesetzt<sup>1,2)</sup>. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ergebnisse mit diesem konjugierten System. Dabei wird nicht nur das Synthesepotential dieser Reaktion aufgezeigt, sondern es werden auch die Stabilisierungswege von Propargylradikalen, die hier als Zwischenprodukte entstehen, aufgezeigt. Die Stabilisierungswege unterscheiden sich von denen der Alkylradikale<sup>2)</sup>.

Die Reaktionsführung besteht in kurzem Erhitzen (115 °C) einer Mischung von 1-Alken-3-inen **4**, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Mangan(III)-Acetat in molarem Substrat/Oxidans-Verhältnis von 1:2. Unter diesen Bedingungen entstehen aus 1-Hexen-3-in (**4a**) die 4-Acetoxy-5-octinsäure (**6a**) und 5-Octin-4-olid (**7a**) im Verhältnis 61:39 (Tab. 1, Schema 2). Verbindung **6a** bildet sich durch Stabilisierung des Propargylradikal-Addukts **5** in einer Ligandentransfer-Reaktion (LTR)<sup>15)</sup>, wohingegen Lacton **7a** das Resultat einer in-

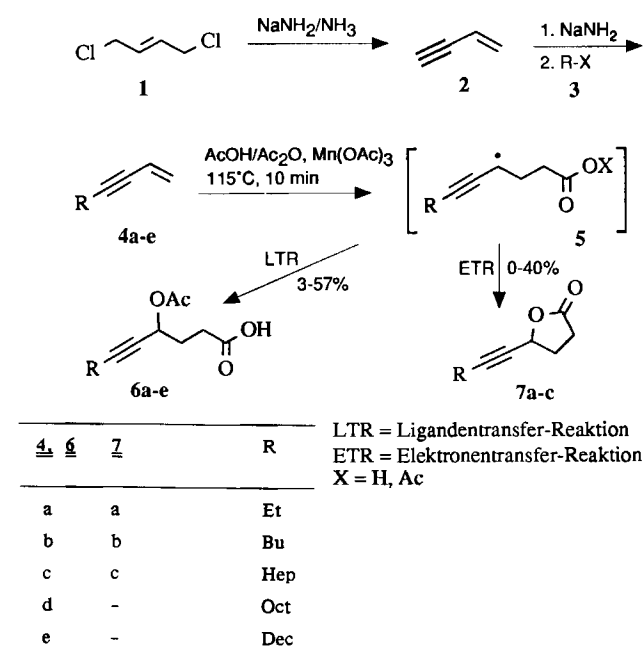
<sup>\*)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, W-8520 Erlangen, F.R.G.

Tab. 1. Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Substratkettenlänge und dem Essigsäure/Essigsäureanhydrid-Verhältnis

Eintrag	R	AcOH/Ac <sub>2</sub> O (v/v, %)	6a-e:7a-c (%) <sup>a)</sup>
1	Et	75:25	61:39
2	Bu	75:25	77:23
3	Bu	25:75	88:12
4	Bu	1 eq:100 <sup>b)</sup>	91:9
5	Bu	100:1 eq <sup>b)</sup>	7:93
6	Hept	75:25	100:Spuren
7	Oct	75:25	100:0
8	Dec	75:25	100:0

<sup>a)</sup> Verhältnisse berechnet vor dem Aufrunden der Ausbeuten. –  
<sup>b)</sup> Äquimolare Mengen gegenüber Substrat, ergänzt auf 160 ml Gesamtvolumen.

Schema 2



Tab. 2. Dargestellte Verbindungen 6a-e und 7a-c

Produkt	Ausb. g (%)	$n_D^{20}$ $R_f$	TLC <sup>a)</sup>	Summenformel <sup>b)</sup> (Molmasse)	MS (70 eV) $m/z$
6a	0.53 (27)	1.4297	0.42	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (198.2)	155 (-Ac), 138 (-AcOH)
7a	0.23 (17)	1.4852	0.45	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (138.2) <sup>c)</sup>	
6b	0.90 (40) <sup>d)</sup> , 1.08 (48) <sup>e)</sup> , 0.77 (34) <sup>f)</sup> , 0.07 (3) <sup>g)</sup>	1.4598	0.41	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (226.3)	183 (-Ac), 166 (-AcOH)
7b	0.20 (12) <sup>d)</sup> , 0.12 (7) <sup>e)</sup> , 0.07 (4) <sup>f)</sup> , 0.66 (40) <sup>g)</sup>	1.4745	0.47	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (166.2) <sup>c)</sup>	
6c <sup>h)</sup>	1.07 (40)	1.4720	0.44	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> (268.4)	268 (M <sup>+</sup> ), 225 (-Ac), 208 (-AcOH)
6d	1.61 (57)	1.4710	0.42	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> (282.4)	238 (-44), 207 (-AcOH - Me)
6e	1.52 (49)	1.4655	0.46	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> (310.4)	310 (M <sup>+</sup> ), 267 (-Ac)

<sup>a)</sup> Eluentensystem Hexan/Ether, 1:2. – <sup>b)</sup> Für die Verbindungen 6a-e konnten keine befriedigenden Mikroanalysen erhalten werden. –  
<sup>c)</sup> Elementaranalysen für 7a; Ber. C 69.54 H 7.30, Gef. C 69.34 H 7.40; 7b; Ber. C 72.26 H 8.49, Gef. C 72.49 H 8.59. – <sup>d)</sup> Verhältnis AcOH/Ac<sub>2</sub>O (v/v) 75:25. – <sup>e)</sup> Verhältnis AcOH/Ac<sub>2</sub>O (v/v) 25:75. – <sup>f)</sup> Äquimolare Menge von AcOH gegenüber 4b. – <sup>g)</sup> Äquimolare Menge von Ac<sub>2</sub>O gegenüber 4b. Umsetzung beträgt 48%. – <sup>h)</sup> Die entsprechenden Daten für Lacton 7c findet man in Lit.<sup>16)</sup>

tramolekularen oxidativen Cyclisierung der Zwischenstufe 5 ist und dem Produkt einer Elektronentransfer-Reaktion (ETR)<sup>15)</sup> entspricht. Durch den Einsatz der 1-Alken-3-ine 4b-e in diese Reaktion haben wir gefunden, daß der Stabilisierungsweg von 5 von der Kettenlänge des Substrats kontrolliert wird und mit steigender Kettenlänge zu einem Anstieg des Verhältnisses der entsprechenden 4-Acetoxy-5-alkensäuren 6 zu den 5-Alkin-4-oliden 7 (Tab. 1, Eintrag 1,2,6-8) führt. Aus 1-Undecen-3-in (4c) wird das Lacton 7c<sup>16)</sup> nur noch in Spuren gebildet, und bei Einsatz von 1-Dodecen-3-in (4d) entsteht ausschließlich Acetoxysäure 6d. 1-Tetradecen-3-in (4e) ergibt ebenfalls nur 4-Acetoxy-5-hexadecensäure (6e). Dies zeigt, daß mit R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> offensichtlich die „kritische Kettenlänge“ erreicht wird, bei der 5 sich nur noch durch LTR hochselektiv stabilisiert. Der Grund für die Abhängigkeit des LTR:ETR-Produktverhältnisses von der Kohlenstoff-Kettenlänge ist nicht ersichtlich<sup>17)</sup>.

Wie aus den Beispielen 2-5 der Tab. 1 hervorgeht, hängt das Verhältnis zwischen LTR und ETR von dem Mengenverhältnis des eingesetzten Essigsäure/Essigsäureanhydrid-Gemisches ab. Steigende Konzentration von Essigsäureanhydrid führt zum Anstieg der LTR, der von Essigsäure zur erhöhten ETR<sup>18)</sup>.

Die bei größerer Kettenlänge hochselektive LTR-Stabilisierung von 5 macht 4-Acetoxy-5-alkensäuren mit Kettenlängen von mindestens 14 C-Atomen<sup>19)</sup>, ausgehend von käuflichem (2E)-1,4-Dichlor-2-buten (1), leicht zugänglich. Behandlung von 1 mit Basen wie NaNH<sub>2</sub> oder KOH führt zu Salzen des 1-Buten-3-ins (2)<sup>20a)</sup>, die sich mit Alkylhalogeniden 3 nach Lit.<sup>20b)</sup> zu den erforderlichen Alkeninen 4 umsetzen lassen. Das Synthesepotential von gesättigten 4-Acetoxy-5-alkensäuren wurde in den letzten Jahren durch deren Verwendung als Zwischenstufen in der Synthese von (R)-γ-Caprolacton, dem Pheromon des Khaprakäfers *Trogoderma granarium*<sup>19c)</sup>, von Nonactinsäure, einer bifunktionellen Einheit für die enantioselektive Synthese des Macrotetrolid-Antibiotikums Nactin<sup>19f)</sup>, von Clavulon II, einem aus Korallen isolierten marinen Eikosanoid mit starker antileukämischer Wirkung<sup>19h)</sup>, von (R)-

(+)-5-Hexanolid, dem Pheromon der Orientalischen Hornisse *Vespa orientalis*<sup>19j</sup>, und von Sorbinsäure<sup>19j</sup> unter Beweis gestellt.

Wir danken der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium an G.G.M.

## Experimenteller Teil

AcOH und Ac<sub>2</sub>O wurden stets unangebrochenen Behältern (Fa. Fluka) entnommen. — Mn(AcO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O wurde entsprechend

Tab. 3. Spektroskopische Daten der Verbindungen **6a–e** und **7a–c**

Produkt	IR (Film) ν (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> /TMS) δ, J (Hz)	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 75MHz) δ
<b>6a</b>	3400–2500,	(400MHz): 1.13 (t, 3H, J=6.7, CH <sub>3</sub> ), 2.06	12.39 (C-7), 13.59 (C-8),
	2255, 1755	(s, 3H, OAc), 2.07 (br. q, 2H, 3-CH <sub>2</sub> ),	21.03 (CH <sub>3</sub> CO), 29.64,
	1720	2.20 (m, 2H, 7-CH <sub>2</sub> ), 2.54 (t, 2H, J=7.5,	29.81 (C-2, C-3), 63.38
		2-CH <sub>2</sub> ), 5.44 (t.t, 1H, J=7.1, J=1.9,	(C-4), 75.77, 88.54 (C-5, C-6),
		4-H), 10.6 (s, 1H, COOH)	170.05 (CO), 179.08 (CO).
<b>7a</b>	2260, 1788	(400MHz): 1.15 (t, 3H, J=6.9, CH <sub>3</sub> ), 2.24	12.49 (C-7), 13.54 (C-8),
		(q.d, 2H, J=1.5, 7-CH <sub>2</sub> ), 2.27 (m, 1H,	28.05 (C-2), 30.19 (C-3),
		3-H <sub>A</sub> ), 2.48 (m, 1H, 3-H <sub>B</sub> ), 2.52 (m, 1H,	69.74 (C-4), 75.91, 90.07
		2-H <sub>A</sub> ), 2.66 (m, 1H, 2-H <sub>B</sub> ), 5.12 (m, 1H,	(C-5, C-6)
		4-H)	
<b>6b</b>	3400–2500,	(400MHz): 0.86 (t, 3H, J=7.2, CH <sub>3</sub> ), 1.28–	13.58 (C-10), 18.36, 21.00,
	2252, 1742	1.49 (m, 4H, 8-CH <sub>2</sub> , 9-CH <sub>2</sub> ), 2.02 (s, 3H,	21.94, 29.63, 29.83,
	1710	OAc), 1.99–2.07 (m, 2H, 3-CH <sub>2</sub> ), 2.16	30.47 (C-2, C-3, C-7 – C-9
		(t.d, 2H, J=7.0, J=2.0, 7-CH <sub>2</sub> ), 2.50 (t,	CH <sub>3</sub> CO), 63.38 (C-4), 76.35
		2H, J=7.6, 2-CH <sub>2</sub> ), 5.39 (t.t, 1H, J=6.1,	87.18 (C-5, C-6), 169.81
		4-H), 10.8 (s, 1H, COOH)	(CO), 178.84 (CO)
<b>7b</b>	2255, 1775	(60 MHz) <sup>a</sup> : 0.88 (dist.t, 3H, J=6.6, CH <sub>3</sub> ),	
		1.1–1.6 (m, 4H, 8-CH <sub>2</sub> , 9-CH <sub>2</sub> ), 1.9–2.6	
		(m, 6H, 2-CH <sub>2</sub> , 3-CH <sub>2</sub> , 7-CH <sub>2</sub> ), 4.82–	
		5.17 (m, 1H, 4-H)	
<b>6c<sup>b</sup></b>	3400–2500,	(400MHz): 0.88 (t, 3H, J=6.5, CH <sub>3</sub> ), 1.2–	14.27 (C-13), 18.83 (CH <sub>3</sub> CO),
	2252, 1744,	1.4 (br.s, 8H, 4CH <sub>2</sub> ), 1.50 (quint, 2H, J=	21.20, 22.80, 28.58,
	1710	7.1, 8-CH <sub>2</sub> ), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.04–2.11	28.89, 28.96, 29.88,
		(m, 2H, 3-CH <sub>2</sub> ), 2.19 (t.d, 2H, J=2.0,	30.03, 31.86 (C-2, C-3, C-7
		7-CH <sub>2</sub> ), 2.56 (t, 2H, J=7.7, 2-CH <sub>2</sub> ), 5.44	– C-12), 63.50 (C-4),
		(t.t, 1H, J=6.1, 4-H), 10.8 (s, 1H, COOH)	76.49, 87.40 (C-5, C-6),
			162.88 (CO), 179.0 (CO)
<b>6d</b>	3400–2500,	(400MHz): 0.88 (t, 3H, J=6.7, CH <sub>3</sub> ), 1.17–	14.11, 18.67, 20.98, 22.66,
	2254, 1745,	1.40 (br.s, 10H, 5CH <sub>2</sub> ), 1.50 (quint, 2H, J=	28.41, 28.85, 29.03, 29.16,
	1720	J=7.3, 8-CH <sub>2</sub> ), 2.06 (s, 3H, OAc), 2.07	29.70, 29.86, 31.83 (C-2, C-3,
		(t.d, 2H, J=7.4, J=6.1, 3-CH <sub>2</sub> ), 2.19	C-7 – C-14, CH <sub>3</sub> CO), 63.35
		(t.d, 2H, J=1.9, 7-CH <sub>2</sub> ), 2.54 (t, 2H,	(C-4), 76.38, 87.23 (C-5, C-6),
		2-CH <sub>2</sub> ), 5.44 (t.t, 1H, 4-H), 10.6 (s, 1H,	169.74 (CO), 178.73 (CO)
		COOH)	
<b>6e</b>	3400–2500,	(60MHz) <sup>a</sup> : 0.82 (dist.t, 3H, J=5.9, CH <sub>3</sub> ),	
	2255, 1755,	1.05–1.62 (br.s, 16H, 8CH <sub>2</sub> ), 2.0 (s, 3H,	
	1720	OAc), 1.91–2.66 (m, 6H, 2-CH <sub>2</sub> , 3-CH <sub>2</sub> ,	
		7-CH <sub>2</sub> ), 5.36 (spl.t, 1H, J=6.0, 4-H),	
		11.46 (s, 1H, COOH)	

<sup>a</sup>) In CCl<sub>4</sub>. — <sup>b</sup>) Spektren für **7c** in Lit.<sup>16)</sup>

Lit.<sup>21)</sup> gewonnen. — 1-Alken-3-ine **4a–e** wurden durch Behandlung von (2*E*)-1,4-Dichlor-2-buten (**1**) mit NaNH<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub><sup>20a)</sup> und anschließende Alkylierung der Na-Salze des entstandenen 1-Buten-3-in (**2**) mit entsprechenden Alkylididen **3** analog zu Lit.<sup>20b)</sup> erhalten. — DC: Analytische DC-Platten Silufol UV-254. — SC: Kieselgel (40–100 μm) von Chemapol; die Entwicklung erfolgte mit ges. wäßriger KMnO<sub>4</sub>-Lösung. — MS: MX-1320 (70 eV). — IR: UR-20 und Acculab 8. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Jeol JNMX 400 (400 MHz) und Perkin-Elmer R-12B (60 MHz).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4-Acetoxy-5-alkensäuren 6a–e und 5-Alkin-4-oliden 7a–c:* In einem trockenen, mit Argon gefüllten Rundkolben, ausgerüstet mit Rührer und Thermometer, werden 5.36 g (20 mmol) Mn(AcO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O vorgelegt und dazu jeweils in einer Portion die 1-Alken-3-ine **4a–e** (10 mmol), 120 ml AcOH und 40 ml Ac<sub>2</sub>O<sup>22)</sup> nacheinander bei Raumtemp. zugegeben. Die so erhaltene Suspension wird unter Rückfluß erhitzt bis die braune Farbe verschwindet (115 °C, 10 min), die Mischung auf Raumtemp. abgekühlt, mit 300 ml H<sub>2</sub>O verdünnt und mit 2 × 150 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wird mit 2 × 100 ml H<sub>2</sub>O gewaschen und dann ges. wäßrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zur Überführung der Acetoxysäuren **6** in die Na-Salze langsam eingegossen. Die Etherphase wird abgetrennt, mit 2 × 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der Ether wird verdampft, und die Rohprodukte **7a–c** werden auf einer Kieselgelsäule (15.00 g) mit Hexan/Ether (4:1) chromatographiert. Die alkalische wäßrige Phase wird mit 5proz. wäßriger HCl (pH=1) angesäuert und mit 3 × 100 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wird mit 2 × 100 ml Wasser gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Der Ether wird verdampft, und die Rohprodukte **6a–e** werden unter Bedingungen wie oben erwähnt chromatographiert.

## CAS-Registry-Nummern

**4a:** 13721-54-5 / **4b:** 17679-92-4 / **4c:** 74744-28-8 / **4d:** 74744-36-8 / **4e:** 74752-91-3 / **6a:** 133399-83-4 / **6b:** 133399-84-5 / **6c:** 133399-85-6 / **6d:** 133399-86-7 / **6e:** 133399-87-8 / **7a:** 133399-88-9 / **7b:** 133399-89-0 / **7c:** 129908-60-7 / Mn(OAc)<sub>3</sub>: 993-02-2

<sup>1)</sup> W. J. de Klein in *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds* (W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge, Hrsg.), S. 261, Plenum Press, New-York, London 1986.

<sup>2)</sup> Sh. O. Badanyan, G. G. Melikyan, D. A. Mkrtchyan, *Usp. Khim.* **58** (1989) 475 [*Chem. Abstr.* **111** (1989) 6532g und die darin zitierte Literatur].

<sup>3)</sup> J. B. Bush, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5903.

<sup>4)</sup> A. Mee, D. B. P. 1927233 (1969), Imperial Chem. Ind. Ltd. [*Chem. Abstr.* **72** (1970) 78456j].

<sup>5)</sup> W. J. de Klein, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **94** (1975) 151.

<sup>6)</sup> M. Okano, *J. Sci. Hiroshima Univ.* **A40** (1976) 169.

<sup>7)</sup> M. Okano, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49** (1976) 1041.

<sup>8)</sup> K. Witkiewicz, Z. Chabudzinski, *Rocz. Chem.* **50** (1976) 1545.

<sup>9)</sup> K. Witkiewicz, Z. Chabudzinski, *Rocz. Chem.* **51** (1977) 475.

<sup>10)</sup> K. Witkiewicz, Z. Chabudzinski, *Rocz. Chem.* **51** (1977) 825.

<sup>11)</sup> K. Witkiewicz, Z. Chabudzinski, *Rocz. Chem.* **51** (1977) 2155.

<sup>12)</sup> A. Sugie, H. Shimomura, J. Katsube, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2759.

<sup>13)</sup> M. Hoekman, G. L. Fagan, A. D. Webb, R. E. Kepner, *Agr. Biol. Chem.* **30** (1982) 920.

<sup>14)</sup> W. E. Fristad, J. R. Peterson, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 10.

<sup>15)</sup> J. K. Kochi, *Free Radicals*, S. 1, Wiley, New York, London, Sydney, Toronto 1973.

<sup>16)</sup> G. G. Melikyan, G. Kh. Aslanyan, K. A. Atanesyan, Sh. O. Badanyan, *Khim. Prirodn. Soedin.* **1990**, 102 [*Chem. Abstr.* **113** (1990) 171709u].

<sup>17)</sup> In kürzlich untersuchten Mn(III)-initiierten Reaktionen von 1-Alken-3-inen<sup>2,17a)</sup> und 1,3-Alkadienen<sup>17b)</sup> mit β-Dicarbonylverbindungen und Essigsäure/Kaliumacetat hatte die Kettenlänge des Substrats als molekulare Größe keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. — <sup>17a)</sup> G. G. Melikyan, A. B. Sargsyan, V. S.

- Giri, R. T. Grigoryan, Sh. O. Badanyan, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1988**, 317 [*Chem. Abstr.* **109** (1988) 170159v]. — <sup>17b)</sup> G. G. Melikyan, A. B. Sargsyan, Sh. O. Badanyan, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1989**, 738 [*Chem. Abstr.* **112** (1989) 178501h].
- <sup>18)</sup> Über den Einfluß des AcOH/Ac<sub>2</sub>O-Verhältnisses vgl. auch Lit. <sup>14)</sup>
- <sup>19)</sup> Andere, oft vielstufige Synthesen, vgl. Lit. <sup>19a–j)</sup>. — <sup>19a)</sup> I. Dijond, W. von der Heydt, *Liebigs Ann. Chem.* **735** (1970) 138. — <sup>19b)</sup> P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3936. — <sup>19c)</sup> M. T. Nunez, V. S. Martin, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 1928. — <sup>19d)</sup> J. P. Coleman, R. C. Hallchen, D. E. McMackins, Eur. Pat. 55934 (1982), Monsanto Co. [*Chem. Abstr.* **97** (1982) 146549k]. — <sup>19e)</sup> V. H. Sa, *J. Appl. Electrochem.* **17** (1987) 398. — <sup>19f)</sup> P. C. B. Page, J. F. Carefull, L. H. Powell, I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* **1985**, 822. — <sup>19g)</sup> K. Iguchi, S. Kaneta, H. Nagaoka, Y. Yamada, *Chem. Lett.* **1989**, 157. — <sup>19h)</sup> H. Nagaoka, T. Mijakoshi, Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 3621. — <sup>19i)</sup> A. Sakamoto, Y. Yamamoto, J. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7188. — <sup>19j)</sup> M. W. Holladay, F. G. Salituro, D. H. Rich, *J. Med. Chem.* **30** (1987) 374.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> L. Brandsma (Hrsg.) in *Preparative Acetylenic Chemistry*, S. 179, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1988. — <sup>20b)</sup> Siehe Lit. <sup>20a)</sup>, S. 44.
- <sup>21)</sup> G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, S. 1591, Enke, Stuttgart 1981.
- <sup>22)</sup> Auch bei der Wahl eines anderen Verhältnisses von AcOH/Ac<sub>2</sub>O (Tab. 1, Eintrag 3–5) wird jeweils das Gesamtvolumen von 160 ml beibehalten.

[83/91]